

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 b. 11. 20

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 bi. 11. 20

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

(44)

# Auslegeschrift 2016 203

Aktenzeichen: P 20 16 203.2-42

Anmeldetag: 4. April 1970

Offenlegungstag: 8. Oktober 1970

Auslegetag: 28. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 4. April 1969

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 813720

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Viskositätserniedrigung von Celluloseäthern mittels Wasserstoffperoxid

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

(72)

Als Erfinder benannt: Savage, Albert Buckley, Midland, Mich. (V.St.A.)

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

CH-PS 461 455

KALLE		Büro.				
TEA		1. JULI 1974				
		Dr. Holst				
Ph	Hi	Ko	Ku	Ka	S	
Hi	Hi	Hi	Hi	Hi	Hi	
Hi	X	X	X	X	X	
Hi						
Hi					X	

C 2.74 407 503 74

DT 2016203

## Patentanspruch:

Verfahren zur Viskositätsniedrigung von Celluloseäthern mittels Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß man einen im wesentlichen trockenen, frei fließenden kleinteiligen Celluloseäther mit einer grundmolaren Fluiditätszahl bei 20° C von 0,08 bis 0,90 g/dl und einem Wassergehalt von weniger als 5 Gewichtsprozent mit 10- bis 50%iger wäßriger Wasserstoffperoxidlösung, gegebenenfalls stufenweise, mischt und die erhaltene Mischung auf 50 bis 150° C so lange erhitzt, bis der Celluloseäther eine um mindestens 0,05 g/dl höhere Fluiditätszahl als der eingesetzte Ausgangsstoff besitzt.

Für zahlreiche industrielle Anwendungen von Celluloseäthern sind die Konzentration und die Viskosität ihrer Lösungen wesentliche Merkmale. Die Löslichkeit von wasserlöslichen Cellulosederivaten hängt von ihrem Molekulargewicht oder ihrem Polymerisationsgrad ab, der in einfacher Weise durch die Viskosität von Standardlösungen bestimmt wird. Um die verschiedenen technischen Anforderungen zu erfüllen, sind erhebliche Vorräte von Celluloseäthern von verschiedenen Viskositäten erforderlich.

In herkömmlicher Weise wurde die Viskosität eines Celluloseäthers durch alkalische Oxydation des Celluloseäthers vor oder während der Verätherung gesteuert, wie dieses durch Richter in der USA.-Patentschrift 2 112 116 vom 22. März 1938 beschrieben ist. Klug et al haben in der USA.-Patentschrift 2 512 338 vom 20. Juni 1950 und Boddicker et al in der USA.-Patentschrift 2 749 336 vom 5. Juni 1956, die Verwendung von Wasserstoffperoxid oder Alkaliperoxiden während der Verätherung in einer Aufschlammung zur Kontrolle der Viskosität beschrieben. Diese Verfahren haben aber den gemeinsamen Nachteil, daß wesentliche Ausbeuteverluste auftreten, wenn der gebildete Celluloseäther ausgewaschen wird, um die wasserlöslichen Nebenprodukte und Verunreinigungen zu entfernen.

In jüngerer Zeit wurde in der französischen Patentschrift 1 481 493 die Behandlung von Cellulosederivaten mit Wasserstoffperoxid beschrieben. Bei diesem Verfahren wird wäßriges Wasserstoffperoxid nach der Verätherung zu einem feuchten, gewaschenen Celluloseäther vor der letzten Trocknung zugegeben. Dann wird das Produkt auf 100 bis 250° C erwärmt, um das Trocknen und die Herabsetzung der Viskosität durch den Abbau mit Peroxid zu kombinieren.

Gegenstand der Erfindung ist das im vorstehenden Patentanspruch definierte Verfahren.

Es wurde festgestellt, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren eine wirksame und einfache Kontrolle der Herabsetzung der Viskosität erreicht werden kann. So kann z. B. ein einheitlicher Methylcelluloseäther, der in einer Standard-2%igen wäßrigen Lösung eine Viskosität von 1500 cP bei 20° C besitzt, durch dieses Verfahren mit einem minimalen Aufwand an Zeit und Ausrüstung so behandelt werden,

daß ein Endprodukt mit einer vorher bestimmten Standard-Viskosität entsteht, die zwischen 4 cP oder weniger bis zu etwa 500 cP schwankt.

Es ist ein besonderer Vorteil des Verfahrens nach der Erfindung, daß man die mit Wasserstoffperoxid behandelten Celluloseäther als feine Pulver erhält, die ohne weitere Behandlung lagerfähig, transportierbar und verwendbar sind. Im Gegensatz dazu fallen die nach dem Verfahren der bereits genannten französischen Patentschrift 1 481 493 mit Wasserstoffperoxid behandelten Celluloseäther als weiche, klebrige Agglomerate oder harte Klumpen an. Diese Erscheinungsformen der behandelten Celluloseäther sind für die Lagerung, den Transport und die Verwendung wenig geeignet, so daß eine zusätzliche Zerkleinerung oder Tablettierung erforderlich ist.

Vorzugsweise wird bei der Erfindung eine gut bewegte oder gut gerührte Masse eines Celluloseäthers mit einer Standardviskosität in 2%iger wäßriger Lösung von etwa 20 000 cP oder weniger bei 20° C und bei pH 7 mit 10- bis 50 gewichtsprozentigem wäßrigem Wasserstoffperoxid besprüht und die erhaltene Mischung auf etwa 85 bis 125° C erwärmt, bis das Peroxid verbraucht worden ist.

Das vorliegende Verfahren ist für eine große Vielzahl von ionischen und nichtionischen Celluloseäthern geeignet. Es kann z. B. verwendet werden für Methylcellulose, Äthylcellulose, Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose, Sulfoalkylcellulose und ähnliche Celluloseäther und auch gemischte ionische und nichtionische Celluloseäther, wie Methylcarboxymethyl-Cellulose und Hydroxypropylcarboxymethyl-Cellulose. Das Verfahren ist besonders für wasserlösliche Celluloseäther anwendbar, die eine Standardviskosität in 2%iger wäßriger Lösung von 20 000 cP oder weniger bei 20° C und einem pH von 7 haben, um wasserlösliche Celluloseäther zu erzeugen, die 2%ige Viskositäten von etwa 24 000 cP haben.

Da nur kleine Mengen von Peroxid benötigt werden, ist eine gute Durchmischung der Ausgangsstoffe äußerst wichtig. Der als Ausgangsstoff verwendete Celluloseäther muß im wesentlichen trocken sein und in frei fließender kleinteiliger Form vorliegen. Besonders geeignet sind pulverförmige Celluloseäther mit einer kleineren Teilchengröße als etwa 20 Maschen nach der »US Standard Sieve Series« (vgl. »Chemical Engineer's Handbook«, Perry, 3. Auflage, 1950, S. 963). Obwohl kleine Mengen an Feuchtigkeit in dem Celluloseäther toleriert werden können, ohne beim Vermischen mit dem Wasserstoffperoxid zu stören, muß der Feuchtigkeitsgehalt des nicht behandelten Celluloseäthers niedriger als 5 Gewichtsprozent vor der Behandlung mit dem wäßrigen Wasserstoffperoxid sein. Ein höherer Wassergehalt kann zusammen mit dem Wasser, das durch das wäßrige Wasserstoffperoxid zugegeben wird, ein gleichförmiges Vermischen der Ausgangsstoffe durch eine Agglomeration der Teilchen verhindern.

Für die Messung der Viskositätsniedrigung und für die Kontrolle des Verfahrens ist die Änderung der grundmolaren Fluiditätszahl des Celluloseäthers, d. h.  $\Delta\phi$ , besonders gut geeignet. Im wesentlichen wird die Herabsetzung der Viskosität durch einen kontrollierten oxidativen Abbau oder Spaltung der polymeren Kette des Celluloseäthers erreicht. Da die grundmolare Fluiditätszahl direkt auf das Zahlenmaterial des Polymerisationsgrades bezogen wird, ist die Änderung in der grundmolaren Fluiditätszahl ein Maß für

die Spaltung der Kette. Die grundmolare Fluiditätszahl selbst ist reziprok zu der grundmolaren Viskositätszahl und hat eine bilogarithmische Beziehung zu

der Standard-Viskosität einer 2%igen wäßrigen Lösung. Die Beziehung zwischen diesen Größen wird in Tabelle I gezeigt.

Tabelle I<sup>a)</sup>

Viskositätsgrad 2 %, 20° C. cP	Grundmolare Viskositätszahl [ $\eta$ ] dl/g	Grundmolare Fluiditätszahl $\Theta$ , g/dl	Polymerisationsgrad Zahlenmittel $DP_n$	Molekulargewicht Zahlenmittel $M_n$
10	1,4	0,715	70	13 000
40	2,05	0,487	110	20 000
100	2,65	0,377	140	26 000
400	3,90	0,257	220	41 000
1 500	5,7	0,175	340	63 000
4 000	7,5	0,133	460	86 000
8 000	9,3	0,108	580	110 000
15 000	11,0	0,090	650	120 000
19 000	12,0	0,083	750	140 000

<sup>a)</sup> Aus »Encyclopedia of Polymer Science and Technology«, Bd. 3, Interscience, New York, 1965, S. 504.

Das vorliegende Verfahren läßt sich für die Behandlung von im wesentlichen trockenen, frei fließenden kleinteiligen Celluloseäthern anwenden, mit einer grundmolaren Fluiditätszahl im Ausgangszustand bei 20° C von etwa 0,08 bis 0,90 g/dl. Der bei dem Verfahren durch Behandlung mit Wasserstoffperoxid erzielte Anstieg in der grundmolare Fluiditätszahl ist direkt proportional der verwendeten Menge an Peroxid. Dadurch ist es möglich, durch Vorbestimmung der zu verwendenden Menge an Wasserstoffperoxid die gewünschte Veränderung in der grundmolaren Fluiditätszahl oder Viskosität zu erreichen.

Wasserstoffperoxid wird als bevorzugtes Oxydationsmittel verwendet, da es die Kette des Celluloseäthers selektiv spaltet, keine unerwünschten Nebenprodukte bildet und leicht zugänglich ist. Es wird zweckmäßigerweise als 30- bis 35gewichtsprozentige wäßrige Lösung verwendet, obwohl auch Konzentrationen von 10 bis 50% leicht anwendbar sind. Wäßrige Konzentrationen von niedriger als 10% sind wegen der großen Wassermengen, die zusammen mit den Peroxiden zugegeben werden, weniger befriedigend. Konzentrationen von höher als 50% werden vorzugsweise auf etwa 30 bis 35% verdünnt.

Das Mischen des im wesentlichen trockenen, frei fließenden kleinteiligen Celluloseäthers mit vorher bestimmten Mengen an Wasserstoffperoxid kann in üblichen Mischvorrichtungen durchgeführt werden. Der Typ des Mixers ist nicht erfindungswesentlich, nur muß dafür Sorge getragen werden, daß eine sorgfältige Durchmischung des Celluloseäthers mit dem Peroxid möglich ist. Geeignete Mischer schließen Knetmischer, kontinuierliche Schneckenmischer, Förderband- oder Drehtrommelmischer ein.

Vorzugsweise wird die gutbewegte Masse des Celluloseäthers mit Mengen von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid, bezogen auf das Gewicht des trockenen Celluloseäthers, besprüht. Eine derartige Menge an Wasserstoffperoxid gibt beim Erwärmen eine Erhöhung der grundmolaren Fluiditätszahl von mindestens 0,05 g/dl und in der Regel von etwa 0,1 bis 0,5 g/dl in Abhängigkeit von dem spezifischen

Material und den spezifischen Bedingungen. Für eine stärkere Erhöhung der grundmolaren Fluiditätszahl wird eine stufenweise Zugabe von Wasserstoffperoxid zu dem Celluloseäther empfohlen, um die Gefahren einer zu hohen Anfangskonzentration an Peroxid zu vermeiden.

Die Spaltung des Celluloseäthers beginnt nach dem Vermischen mit Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur. Es können jedoch beachtliche Mengen an restlichem Peroxid sogar nach 2 Monaten bei Temperaturen von 2 bis 30° C festgestellt werden. Um restliche Mengen an Peroxid zu entfernen und ein Produkt von einem beständigen Viskositätsgrad zu erhalten, sollte deshalb der behandelte Celluloseäther nach dem Vermischen mit dem Peroxid für kurze Zeit auf etwa 50 bis 150° C für einen ausreichenden Zeitraum erhitzt werden, um im wesentlichen das gesamte Peroxid zu zersetzen oder zu verbrauchen. Im allgemeinen wird hierbei eine Temperatur von etwa 85 bis 125° C bevorzugt. In der Regel ist eine Erwärmungszeit von etwa 0,5 bis 2 Stunden ausreichend, um im wesentlichen das gesamte Wasserstoffperoxid umzusetzen. Zur Kontrolle können übliche Analysen für Wasserstoffperoxid verwendet werden.

Die kleine Menge an Wasser, die mit dem Peroxid zugegeben wird und während der Umsetzung gebildet wird, erfordert in der Regel keine besondere Trocknung. Infolgedessen kann das Verfahren auch in einem geschlossenen System durchgeführt werden. Das fertige Produkt mit seiner auf eine besondere Anwendung eingestellten Viskosität kann ohne weitere Behandlung verwendet werden. Falls erwünscht, können aber übliche Oberflächenbehandlungen durchgeführt werden, um die Dispergierbarkeit und die Auflösungsgeschwindigkeit des Celluloseäthers zu verbessern.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung noch näher. Falls nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, sind alle angegebenen Teile und Prozentsätze Gewichtseinheiten; die Viskositäten werden in wäßriger Lösung bei 20° C nach den ASTM-Methoden D 1347-64 und D 2363-65T bestimmt.

Erfindung 120792

## Beispiel 1

## Behandlung von 400 cP Celluloseäther

A. Eine Mischvorrichtung wurde mit 100-Teilen von trockenem, feingepulvertem Hydroxypropylmethylcelluloseäther mit einem Methoxyl-Substitutionsgrad von 1,6 und einem Hydroxypropyl-Molsubstitutionsgrad von 0,10, einer Standard-Viskosität in 2%iger wäßriger Lösung von 400 cP und einer grundmolaren Fluiditätszahl  $\Phi$  von 0,260 beschickt. Der Celluloseäther enthielt 3% Wasser und hatte eine feinere Teilchengröße als 30 Maschen, »US Standard Sieve Series«. Der bewegte Celluloseäther wurde einer Sprühbehandlung mit 3 Teilen 30%igem Wasserstoffperoxid unterworfen. Teile des behandelten Celluloseäthers wurden auf 120° C erwärmt und die Abnahme der Viskosität wurde mit einem Standard-Ubbelohde-Viskosimeter verfolgt. Typische Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

## Behandlung von 400 cP Celluloseäther

Ver-such	Behandlung H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	T° C/h	2 % Visk. (cP)	$\Phi$ , g/dl <sup>a</sup>	$\Delta\Phi$
2 bis 1	kein	—	400	0,260	—
2 bis 2	0,9	25°/2 h	85	0,400	0,14
2 bis 3	0,9	120°/0,5 h	48	0,475	0,21
2 bis 4	0,9	120°/1,0 h	50	0,465	0,20
2 bis 5	0,9	120°/1,5 h	42	0,490	0,23
2 bis 6	0,9	120°/2,0 h	37	0,510	0,25

a) Grundmolare Fluiditätszahl.

B. Bei einer mehrstufigen Behandlung wurden 200 Teile des gleichen feinpulvrigen 400 cP Hydroxypropylmethylcelluloseäthers mit 6 Teilen 30%igem wäßrigem Wasserstoffperoxid besprüht und mit einem Blattrührer bewegt.

Nach dem Vermischen bei Raumtemperatur für etwa eine halbe Stunde wurden weitere 6 Teile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben und eingemischt. Eine Probe des behandelten Celluloseäthers wurde entnommen und der Rest wurde auf 120° C für zwei Stunden erwärmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

## Behandlung von 400 cP Celluloseäther

Ver-such	T° C	2 % Visk. (cP)	$\Phi$ , g/dl	$\Delta\Phi$
3 bis 1	Kontrolle	400	0,257	—
3 bis 2	25 bis 30°/2 h	69	0,43	0,17
3 bis 3	120°/2 h	18	0,62	0,36

C. Bei einem anderen Versuch mit dem pulverförmigen 400 cP Hydroxypropylmethylcelluloseäther wurden 1,0 und 1,5 Teile 30%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu 100 Teilen des Äthers gegeben und abschließend wurde eine Stunde auf 105° C erwärmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle IV zu entnehmen.

Tabelle IV

## Behandlung von 400 cP Celluloseäther

Ver-such	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	T° C	2 % Visk. (cP)	$\Phi$ , g/dl	$\Delta\Phi$
4 bis 1	kein	25° C	342	0,27	—
4 bis 2	0,9	90° C/2 h	109	0,37	0,10
4 bis 3	0,9	105° C/1 h	108	0,37	0,10
4 bis 4	1,8	105° C/1 h	62	0,43	0,16
4 bis 5	2,0	90° C/2 h	46	0,47	0,20

## Beispiel 2

A. Um die Flexibilität des Verfahrens zu veranschaulichen, wurde eine Serie von feingepulvertem Hydroxypropylmethylcelluloseäthern, die den gleichen Substitutionsgrad besaßen, wie der Äther von Beispiel 1, aber verschiedene Ausgangsviskositäten, in einem Mischer bei Raumtemperatur gemischt und mit den erforderlichen Mengen an 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besprüht, 15 Minuten gemischt und dann in Flaschen überführt, die nach dem Verschließen eine Stunde auf 105 bis 115° C erwärmt wurden. Typische Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle V gezeigt.

Tabelle V

## Behandlung von Hydroxypropylmethylcelluloseäther

2 % Ausgangs-Visk. (cP)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	T° C	2 % Erhaltene Visk. (cP)
15 000	0,2	105°/1 h	4 000
	0,6	105°/1 h	1 500
	1,5	105°/1 h	400
	3,0	105°/1 h	100
4 000	0,2	105°/1 h	1 500
	1,0	105°/1 h	400
	3,0	105°/1 h	100
100	2,5	115°/1 h	25
	5,0	115°/1 h	15
	7,5	115°/1 h	10

B. In ähnlicher Weise wurden 100 Teile eines anderen pulverförmigen Hydroxypropylmethylcelluloseäthers (Hydroxypropyl-MS 0,15; Methyl-DS 1,8) mit einer Ausgangsviskosität von 7000 cP mit 0,9% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt.

Tabelle VI

## Behandlung von 7000 cP Celluloseäther

Ver-such	T° C	2 % Visk. (cP)	$\Phi$ , g/dl	$\Delta\Phi$
6 bis 1	Kontrolle	7 000	0,115	—
6 bis 2	25° C/2 h	1 300	0,185	0,07
6 bis 3	120° C/2 h	88	0,400	0,28

C. Ein feinpulvriger Hydroxybutylmethylcelluloseäther mit einer Ausgangsviskosität von 12340

wurde mit 0,9%igem  $H_2O_2$  behandelt und erwärmt.  
Dann wurde die Behandlung wiederholt.

Tabelle VII  
Behandlung von Hydroxybutylmethylcelluloseäther

Ver- such	T° C	2 % Visk. (cP)	$\theta$ , g/dl	$\theta$ %
7 bis 1	Kontrolle	12 340	0,095	—
7 bis 2	120°/2 h	99	0,28	0,18
7 bis 3	2 bis 120°/2 h	24	0,56	0,46

### Beispiel 3

#### Verfahrensbedingungen

A. Der Einfluß der Erwärmungstemperatur und der  
Zeit auf die Herabsetzung der Viskosität werden in

Tabelle VIII unter Benutzung von handelsüblich  
Hydroxypropylmethylcelluloseäther gezeigt.

Tabelle VIII  
Behandlung von 100 cP Celluloseäther

Ver- such	$H_2O_2$ (%)	T° C	Visk. (cP)	$\theta$
8 bis 1	0	Kontrolle	101	0,38
8 bis 2	0,9	25°/1 h	50	0,47
8 bis 3	0,9	60°/1 h	50	0,47
8 bis 4	0,9	90°/1 h	41	0,49
8 bis 5	0,9	100°/1 h	33	0,52
8 bis 6	0,9	110°/1 h	25	0,57
8 bis 7	0,9	120°/1 h	19	0,61

16

0,10  
0,10  
0,16  
0,20

veran-  
verten  
glei-  
er von  
itäre  
it t  
 $H_2O_2$   
schen  
de auf  
bnisse

eäther

%  
ne Visk.  
P)

100  
100  
100  
100  
100  
100  
100  
100  
25  
15  
10

es an-  
lulose-  
,8) mit  
0,9%

10

0,07  
0,28

lulose-  
340 cP